Prix Flon 1904

Mémoire

déposé pour le prix Flon

par M. Delange

Mémoire déposé
à l'école supérieure de pharmacie
le 18 Juin 1904
pour l'obtention du prix Flon

par R. Delange

Sur trois homologues de la pyrocatéchine

La pyrocatéchine $C^6H^4 <^{OH\ (1)}_{OH\ (2)}$ ne constitue pas, par elle même un médicament, mais parmi les corps qui en dérivent, un grand nombre offrent un intérêt pharmaceutique.

Le meilleur exemple, que nous puissions choisir, parmi ces dérivés est l'épinéphryne ou adrénaline dont la constitution n'est pas encore, il est vrai, déterminée; mais pour laquelle les travaux d'Abel, de Takamine, de von Fürth ont établi la relation directe avec la pyrocatéchine. Fondue avec la potasse, l'adrénaline fournit un mélange d'acide protocatéchique et de pyrocatéchine; en outre, après fixation de deux groupes méthyle, l'oxydation donne de l'acide vératrique.

L'adrénaline donne lieu à toutes les réactions colorées des diphénols ortho et M. G. Bertrand (Comptes Rendus de l'acad. des Sciences t. 138, p. 649) a vérifié la position voisine des deux oxhydriles, par la coloration rouge que provoque l'oxydation au moyen de la laccase.

Les créosotes, dont l'emploi est si considérable en pharmacie, sont essentiellement constituées, comme l'ont montré M.M. Béhal et Choay (Bull. soc. chim. 3e Série t. 11, p. 705) par des éthers de la pyrocatéchine et de ses homologues. Parmi les principaux le gaïacol, le méthylgaïacol ou créosol, l'éthylgaïacol ou homocréosol, le propyl-

gaïacol ou Cérulignol, etc —
et de petites quantités de propylphénols.

Enfin le gaïacol est employé à l'état pur, ou encore sous forme de carbonate, de dérivé benzoylé (Benzosol) $C^6H^4{<}^{OCH^3}_{O-CO-C^6H^5}$.

Le Thiocol est le gaïacolsulfonate de potassium $C^6H^3{\equiv}^{OCH^3}_{OH}{}_{SO^3K}$

La gaïacétine est l'orthoxyphénoxyacétate de sodium $C^6H^4{<}^{O-CH^2-CO^2Na}_{OH}$

Ces quelques exemples montrent tout l'intérêt que sont susceptibles de posséder les homologues de la pyrocatéchine au point de vue pharmaceutique ; surtout, si l'on considère que certains dérivés de ce diphénol existent, très répandus, dans un grand nombre d'essences naturelles.

L'Eugénol ou allylgaïacol dont la constitution a été établie par synthèse, par M. Moureu (Comptes Rendus Acad. des Sciences t. 121, p. 721) est contenu en grande quantité dans l'essence de fruits et de griffes de girofles, dans les essences de cannellier, de camphrier, de sassafras, de culilavan etc —

Le Safrol ou allylméthylènepyrocatéchine se trouve dans l'essence de Sassafras, dans l'essence de Camphre, les feuilles de cannellier, etc —

Le travail qui va suivre a pour but, l'étude de trois homologues de la pyrocatéchine et de leurs dérivés.

Ces trois homologues sont :

la propylpyrocatéchine $CH^3-CH^2-\underset{(1)}{CH^2}-C^6H^3{<}^{OH\ (3)}_{OH\ (4)}$

l'isopropylpyrocatéchine $\underset{CH^3}{\overset{CH^3}{>}}\underset{(1)}{CH}-C^6H^3{<}^{OH\ (3)}_{OH\ (4)}$

l'éthylpyrocatéchine $CH^3-\underset{(1)}{CH^2}-C^6H^3{<}^{OH\ (3)}_{OH\ (4)}$

La propylpyrocatéchine a été obtenue au moyen de l'Eugénol et du Safrol qui sont des composés très répandus comme nous venons de le voir; aussi son étude comprendra-t-elle 3 parties. Deux autres parties seront consacrées l'une à son isomère isopropylique, l'autre à l'éthylpyrocatéchine

Nous traiterons donc les 5 chapitres suivants:

I Propylpyrocatéchine
II Dichlorométhylène dioxypropylbenzène
III Carbonate de propylpyrocatéchine
IV Isopropylpyrocatéchine
V Ethylpyrocatéchine.

Cet ordre a été adopté quoiqu'il soit dans le sens descendant du nombre d'atomes de carbone, car les deux derniers diphénols ont été obtenus à l'aide de corps préparés au laboratoire et n'existant pas à l'état naturel comme le safrol et l'eugénol; ce qui nous a contraint de restreindre un peu leur étude au point de vue des dérivés –

Le seul homologue bien connu de la pyrocatéchine est la méthylpyrocatéchine découverte par Hugo Muller et retirée par MM. Béhal et Desvignes de l'asboline de la suie, enfin étudiée par M. Cousin.

Les termes plus élevés de la série sont seulement signalés dans un brevet de la maison Merck à Darmstadt (D.R.P. 78.882. Berichte 28 p. 312) sans que les corps aient été décrits dans la littérature chimique. On condense la pyrocatéchine avec la série des alcools au moyen du chlorure de zinc.

I Propylpyrocatéchine

Ce diphénol a pour formule $CH^3-CH^2-CH^2-C^6H^3\lessgtr^{OH}_{OH}$; il a été préparé au moyen des deux produits naturels que nous avons vu :

1° Au moyen de l'Eugénol.

2° au moyen du Safrol.

1° Propylpyrocatéchine par l'Eugénol.

L'Eugénol est un allylgaïacol et sa formule de constitution est la suivante :

$CH^2=CH-CH^2_{(1)}-C^6H^3\lessgtr^{OCH^3\,(3)}_{OH\,(4)}$.

Il semble que par simple déméthylation on doive obtenir l'allylpyrocatéchine diphénol ortho à chaîne latérale non saturée et qui aurait pour formule : $CH^2=CH-CH^2_{(1)}-C^6H^3\lessgtr^{OH\,(3)}_{OH\,(4)}$

Or si l'on tente d'enlever le groupement méthyle au moyen de l'acide bromhydrique à 100°, par exemple, il se forme bien du bromure de méthyle mais le groupement allylique est attaqué (M. Moureu : Dict. de Wurtz 2e Supp. 3 p. 669)

On est donc conduit à saturer la liaison éthylénique, à l'hydrogéner, opération qui transforme le groupement C^3H^5 en groupement saturé C^3H^7 ; mais cette hydrogénation ne peut s'effectuer tant qu'il existe une fonction phénol dans la molécule, si l'on veut employer comme hydrogénant le sodium et l'alcool absolu bouillant.

Il paraît, en effet constant que la possibilité pour un corps de donner un dérivé sodé, le privera de la faculté de se laisser

hydrogéner dans ces conditions. Ainsi l'isoeugénol ne se transforme pas en propylgaïacol.

$CH^3-CH=CH-C^6H^3\begin{smallmatrix}-OCH^3\\-OH\end{smallmatrix}$; $CH^3-CH^2-CH^2-C^6H^3\begin{smallmatrix}-OCH^3\\-OH\end{smallmatrix}$

isoeugénol · propylgaïacol

L'acide cinnamique ne se transforme pas en acide phénylpropionique

$C^6H^5-CH=CH-CO^2H$; $C^6H^5-CH^2-CH^2-CO^2H$

ac. cinnamique · ac. phénylpropionique

Mais cette réduction s'effectue à l'aide de l'acide iodhydrique employé à une concentration déterminée.

Enfin M. Bouveault (Comptes Rendus de l'acad. des Sciences T. 137. p. 328) a montré que si l'on voulait étendre sa méthode de préparation des alcools primaires, au moyen des éthers sels, à la préparation des glycols, en partant de corps possédant une fonction alcool et une fonction éther sel, on n'obtenait pas de résultat.

Dans le cas qui nous occupe, nous éthérifions donc la fonction phénol

~ Méthyleugénol. — Pour préparer le méthyleugénol on fait réagir l'iodure de méthyle sur l'eugénol sodé :

$C^3H^5-C^6H^3\begin{smallmatrix}-OCH^3\\-ONa\end{smallmatrix}+ICH^3=C^3H^5-C^6H^3\begin{smallmatrix}-OCH^3\\-OCH^3\end{smallmatrix}+NaI$

On dissout 100 gr d'eugénol dans 300 cc d'alcool méthylique et l'on ajoute peu à peu 14 gr de sodium. Quand le mélange est refroidi, on verse dessus 120 gr d'iodure de méthyle, qui se trouve ainsi en excès.

On chauffe, ensuite, doucement au bain marie pendant 10 à 12 heures; après ce temps, on reprend le contenu du ballon par de l'eau et l'on épuise le mélange à l'éther. Le méthyleugénol, mélangé d'eugénol non éthérifié passe en solution dans le dissolvant, on le lave avec une solution diluée de soude caustique qui enlève le composé phénolique, puis avec de l'eau. L'éther séché, laisse, après évaporation, un résidu qui fournit à la distillation 85 gr de méthyleugénol bouillant de 247° à 250° (Ciamician et Silber, Berichte 23. p. 1165)

Par acidification au moyen d'un acide dilué, la liqueur alcaline abandonne 10 gr environ d'eugénol

La réduction du méthyleugénol ou allylvératrol ainsi obtenu, en propylvératrol au moyen de sodium et de l'alcool absolu bouillant, ne peut s'effectuer qu'après transformation préalable de l'allylvératrol en propénylvératrol. en effet, il existe trois groupements isomères, non saturés de formule: C^3H^5-, ce sont: les groupements $CH^3-CH=CH-$; $CH^2=CH-CH^2-$; $CH^3-C(=CH^2)-$
propénylique, allylique, méthoéthinylique

Ciamician et Silber (Berichte. 23. p. 1162) ont montré que le méthyleugénol, le safrol, qui possèdent des chaînes allyliques ne fixaient pas l'hydrogène, tandis que l'isométhyleugénol, l'isosafrol,

composés correspondants à chaine propé-nylique sont aisément réduits. M. Tiffeneau (Comptes Rendus de l'acad. des Sciences t. 134. p. 846) a montré d'autre part que la chaine métho éthénylique se comport comme la chaine propénylique, vis à vis du sodium et de l'alcool absolu, et se transforme en chaine isopropylique $\frac{CH^3}{CH^2} \geq C- \Rightarrow \frac{CH^3}{CH^3} > CH$

Le méthoéthénylphène hydrogéné dans ces conditions fournit le cumène

— Propényl vératrol. — Pour opérer la réduction nous avons donc dû isomériser le méthyleugénol ou allylvératrol en isométhyleugénol ou propényl vératrol; et pour cela nous avons employé la méthode générale, qui consist à chauffer à l'ébullition le composé à isomériser, avec une solution alcoolique concentrée de potasse.

On chauffe donc 80gr de méthyleugénol à reflux pendant 24 heures avec 200gr de potasse dissoute dans 400gr d'alcool à 90°. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon sur 200gr de glace et on distille tout l'alcool qui passe à la température du bain marie bouillant. On dilue le résidu contenu dans le ballon après son refroidissement, et l'on épuise le propénylvératrol ou isométhyleugénol au moyen de l'éther ou de la benzine.

Pour les quantités indiquées ci-dessus

on obtient 7 gr de propényl vératrol bouillant de 262 à 264° à la pression ordinaire. Ce composé est identique à celui qui a été obtenu par Ciamician et Silber (Bericht. 23. p. 1166) et qui bout à 263°.

La solution du propényl vératrol dans l'acide sulfurique est rouge

On remarquera que nous avons obtenu l'isométhyleugénol en préparant d'abord le méthyleugénol, puis isomérisant ce composé; on aurait pu éthérifier par l'iodure de méthyle, l'isoeugénol sodé; mais l'éthérification de l'eugénol ou de l'isoeugénol étant également faciles, si l'on considère que l'isomérisation du méthyleugénol s'opère plus facilement que celle de l'eugénol, il y a avantage à employer la première méthode.

Propylvératrol. — $C^3H^7-C^6H^3\begin{smallmatrix}OCH^3\\OCH^3\end{smallmatrix}$

La réduction du propényl vératrol peut s'effectuer par les deux modes opératoires suivants:

a/ Ou bien, on introduit la solution alcoolique du corps à réduire dans un ballon muni d'un réfrigérant très puissant en cuivre ou en plomb, on porte le liquide à l'ébullition et on ajoute le sodium peu à peu, aussi vite, toutefois que le permet la condensation de l'alcool

b/ Ou bien, au contraire on verse la solution alcoolique du corps à réduire

sur le sodium placé au préalable dans le ballon surmonté d'un réfrigérant puissant l'addition du liquide se fait au moyen d'une ampoule à robinet et aussi rapidement que possible pour que la réaction soit très brutale

On achève la dissolution du sodium quand le liquide a été ajouté, en chauffant au bain marie ou en ajoutant encore un peu d'alcool.

Ainsi : 76 gr de propénylvératrol sont mis en solution dans 1200cc d'alcool absolu puis versés sur 80 gr de sodium, c-a-d 4 fois la quantité théorique. Quand tout le sodium a disparu, on verse le contenu du ballon dans une terrine où il se prend en masse par refroidissement; on ajoute peu à peu 500 gr de glace ce qui décompose l'éthylate de sodium formé. On distille l'alcool au bain marie, le résidu de la distillation est dilué de nouveau avec de l'eau, puis épuisé à l'éther, on lave la liqueur éthérée, sèche sur le sulfate de soude anhydre et on évapore l'éther. On obtient alors 65 gr de propylvératrol qui bout de 239° à 244°

La réduction s'est effectuée d'après l'équation suivante :

$$CH^3 - CH = CH - C^6H^3 \begin{smallmatrix} OCH^3 \\ OCH^3 \end{smallmatrix} + H^2 = CH^3 - CH^2 - CH^2 - C^6H^3 \begin{smallmatrix} OCH^3 \\ OCH^3 \end{smallmatrix}$$

Toutefois des traces de composé éthylénique échappent toujours à la réduction, même lorsqu'on emploie 8 atomes de sodium c.a.d. la quantité nécessaire pour dégager $4H^2$. Si l'on dissout, en effet une goutte de propyl

— vératrol bouillant de 239° à 241° à la pression ordinaire, dans un centimètre cube de sulfure de carbone, et qu'on ajoute 2 ou 3 gouttes d'une solution au dixième de brome dans le sulfure de carbone, la coloration jaune produite par l'addition du brome ne persiste qu'à partir de la deuxième goutte.

La présence du propénylvératrol est d'ailleurs sans inconvénients, puisque, lors de la déméthylation au moyen de l'acide iodhydrique ce composé est détruit et ne donne pas de propénylpyrocatéchine qui souillerait la propylpyrocatéchine.

Si au lieu d'employer l'alcool absolu, on prend l'alcool propylique ou l'alcool amylique pour effectuer la dissolution du sodium et par conséquent le dégagement d'hydrogène, la réduction du produit, en est favorisée, puisqu'on opère à une température plus élevée.

Enfin l'emploi d'autres moyens d'hydrogénation, tels que le zinc et l'acide chlorhydrique, l'amalgame de sodium en présence d'eau et en présence d'alcool, a laissé le propénylvératrol inaltéré.

— Propylpyrocatéchine. — $C^3H^7 C^6H^3 \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$

L'enlèvement des deux groupes méthyle au propylvératrol et leur remplacement par deux atomes d'hydrogène, fournit directement la propylpyrocatéchine; cette déméthylation s'opère au moyen de l'acide iodhydrique qui fournit la quantité théorique d'iodure de méthyle.

$$C^3H^7 - C^6H^3 \begin{matrix} -OCH^3 \\ -OCH^3 \end{matrix} + \begin{matrix} I \\ I \end{matrix} \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} = C^3H^7 - C^6H^3 \begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix} + 2CH^3I$$

On introduit un mélange de 50gr de propylvératrol et de 160gr d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique, bouillant à 128° de densité très sensiblement égale à 1,8 et contenant environ 90gr de gaz HI (Théorie 71gr), dans un petit ballon à tubulure latérale relié à un bon réfrigérant descendant; le mélange s'échauffe spontanément, on provoque la distillation de l'iodure de méthyle en chauffant très légèrement. Le thermomètre monte pendant la durée de la distillation de 110° à 115°. On recueille ainsi 76gr d'iodure de méthyle (Théorie 78gr)

Le contenu du petit ballon est constitué par du propylvératrol non attaqué, de l'éther monométhylique de la propylpyrocatéchine et enfin surtout de propylpyrocatéchine, le tout souillé d'iode mis en liberté.

M.M. Béhal et Choay ont montré (Bull. soc. chim. 3e série t. 9. p. 148) que des corps possédant une fonction phénol étaient entrainables par la vapeur d'eau, tandis que les phénols diatomiques n'étaient pas entrainés

On reprend donc par l'eau, le contenu du ballon, afin de séparer l'excès d'acide iodhydrique puis on entraine l'huile qui se sépare par un courant de vapeur d'eau.

Le propylvératrol et le propylgaïacol passent à la distillation; il est facile de les séparer par la soude. Le produit non entrainé est repris par l'éther et comme il est fortement

coloré, on le lave avec une solution diluée de bisulfite de soude, jusqu'à décoloration; enfin pour purifier la propylpyrocatéchine on traite l'huile décolorée par une lessive de soude au dixième, et après avoir lavé la solution sodique du diphénol par l'éther on l'acidule de façon à mettre le phénol en liberté.

L'huile qui se sépare est épuisée à l'éther, la solution éthérée est lavée au bicarbonate puis à l'eau et séchée; après évaporation de l'éther il reste 35gr de produit que l'on distille dans le vide et qui bout de 163° à 166° sous 22mm. Pour les quantités de propylvératrol et d'acide iodhydrique employées ci-dessus on aurait dû obtenir 41gr de propylpyrocatéchine.

Ce diphénol possède toutes les propriétés de celui qui s'obtient au moyen du safrol, propriétés que nous décrirons à la suite de ce nouveau mode de préparation.

2° Propylpyrocatéchine par le Safrol.

Le safrol est l'allylméthylènepyrocatéchine

$$CH^2 = CH - CH^2_{(1)} - C^6H^3 \genfrac{}{}{0pt}{}{- O^{(3)}}{- O^{(4)}} \!\!> CH^2$$

constitution qui se déduit de celle de son isomère l'isosafrol que M. Moureu a montré être un dérivé propénylique par synthèse directe.

La molécule du safrol contient une chaîne non saturée, or nous nous sommes proposé de séparer le groupement

methylénique $= CH^2$ par un traitement au perchlorure de phosphore. Mais lorsqu'on traite un tel composé non saturé par PCl^5 il y a bien liquéfaction complète de toute la masse mise en réaction et formation de trichlorure de phosphore, sans qu'on puisse séparer de diphénol ortho.

Nous opérerons donc ici comme dans le cas précédent, en transformant d'abord la chaîne latérale éthylénique C^3H^5 en chaîne saturée C^3H^7.

Le groupement allylique du safrol n'est pas plus réductible que celui du méthyl eugénol au moyen du sodium et de l'alcool absolu bouillant. Nous avons donc préparé l'isosafrol. Ce corps peut s'obtenir en chauffant simplement le safrol en vase clos avec du sodium ou de la potasse sèche.
Il se forme de l'isosafrol dans la réaction indiquée par M.M. Behal et Tiffeneau (Comptes rendus de l'acad. des sciences t. 132 p. 563) de l'iodure d'éthyle sur le pipéronal en présence de magnésium –

Toutefois nous avons employé la méthode suivante

— Isosafrol ou propénylméthylènepyrocatéchine

$$CH^3-CH=CH-C^6H^3<^O_O>CH^2$$

On traite le safrol par une solution de potasse alcoolique; 60 gr de safrol sont chauffés à reflux avec une solution contenant 150 gr de potasse dans 300 gr d'alcool à 90° pendant 24 heures. On ajoute de l'eau, on

distille l'alcool au bain marie bouillant et l'on épuise la liqueur alcaline non distillée. On extrait ainsi 50 à 52 gr d'isosafrol qui bout de 242° à 246°, on le réduit en propylméthylène pyrocatéchine de la façon suivante:

~~ Propylméthylènepyrocatéchine $C^3H^7-C^6H^3<^O_O>CH^2$

La réduction de l'isosafrol qui fournit le dihydrosafrol provoque en même temps un dédoublement de la molécule; Ciamician et Silber (Berichte 23 p. 1162) ont montré, en effet, qu'à coté de la réduction cherchée:

$CH^3-CH=CH-C^6H^3<^O_O>CH^2+H^2=CH^3-CH^2-CH^2-C^6H^3<^O_O>CH^2$

il y avait formation de métapropylphénol et d'alcool méthylique

$CH^3-CH^2-CH^2-C^6H^3<^O_O>CH^2+2H^2=CH^3-CH^2-CH^2-C^6H^4-OH+CH^3OH$

L'isosafrol donne ainsi un composé phénolique dehydrogéné contenant un atome d'oxygène de moins que lui

Dans cette réduction le groupement méthylénique a partiellement disparu.

Nous avons opéré de la façon suivante: On fait couler 250 gr d'isosafrol dissous dans 2000cc d'alcool absolu sur 400 gr de sodium. Quand la dissolution du sodium est achevée on verse le contenu du ballon dans un plat où il se solidifie; on mélange ensuite avec un Kilogr. de glace environ et l'on sépare l'alcool mis en liberté, par distillation.

Le résidu contenu dans le ballon se sépare en deux couches, la couche supérieure est constituée par un mélange de safrol réduit et du dérivé sodé du propylphénol en solution

alcoolique; le dérivé sodé du phénol est rendu insoluble par la grande concentration en soude de la couche aqueuse inférieure. Le premier lavage à l'eau de la couche huileuse dissout le propylphénol sodé et permet de séparer le dihydrosafrol par épuisement à la benzine, on lave la solution benzénique et on la sèche sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de la benzine, on recueille un résidu qui fournit à la rectification dans le vide 160gr de dihydrosafrol bouillant de 122° à 123 sous 21mm

Quant à la liqueur alcaline épuisée, elle retient évidemment en solution le propylphénol qu'elle abandonne par acidification. On sépare ainsi 35gr de propylphénol qui bouillent dans le vide de 128° à 132° sous 18mm et de 225° à 231° sous 762mm

Ce propylphénol possède toutes les propriétés indiquées par Ciamician et Silber (Bericht 23, p1162). Après éthérification de sa fonction phénol au moyen de l'iodure de méthyle, ce qui donne le propylanisol $C^3H^7-C^6H^4-OCH^3$, on oxyde l'éther ainsi formé et l'on obtient de l'acide méthoxybenzoïque méta; le propylphénol est donc le métapropylphénol.

Le dihydrosafrol est un liquide incolore d'odeur agréable et faible, il se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration jaune intense. L'enlèvement du groupement $CH^2=$ de ce composé peut s'effectuer de la

façon suivante:

— Propylpyrocatéchine. Différentes méthodes permettent d'opérer la destruction des éthers méthyléniques:

a/ On peut chauffer le composé en vase clos à 200° avec de l'acide chlorhydrique dilué; le pipéronal a pu être transformé ainsi en aldéhyde protocatéchique avec dépôt de charbon

$$CHO-C^6H^3{<^O_O}>CH^2 + H^2O = CHO-C^6H^3{<^{OH}_{OH}} + C + H^2O$$

b/ On peut encore chauffer le dérivé en autoclave avec de la potasse alcoolique et même à la pression ordinaire comme nous le verrons, ce qui provoque l'ouverture d'une fonction phénol. Ainsi le safrol chauffé dans ces conditions donne l'éthoxy-isoeugénol (Ciamician et Silber Berichte 25 p. 1470)

$$C^3H^5-C^6H^3{<^O_O}>CH^2 + C^2H^5OK = C^3H^5-C^6H^3{<^{OCH^2-OC^2H^5}_{OK}}$$

Nous avons pu dans le cas de la propyl pyrocatéchine obtenir le composé correspondant puis passer au diphénol par hydrolyse de ce composé.

c/ Enfin la méthode que nous considérons comme constituant un véritable mode de préparation d'un diphénol, à chaîne latérale saturée, à partir de son éther méthylénique, est le traitement de cet éther par le perchlorure de phosphore. Dans cette réaction on transforme le groupement ${^O_O}>CH^2$ en groupement ${^O_O}>CCl^2$ instable, qui par action de l'eau engendre de l'acide chlorhydrique de l'acide carbonique et forme

deux fonctions phénol
Dans son action sur le groupement $=CH^2$, le perchlorure de phosphore semble réagir comme une simple source de chlore, deux molécules de PCl^5 fournissent en effet à côté du dérivé dichloré, 2 mol. de trichlorure de phosphore

$R-C^6H^3{<_O^O}>CH^2 + 2PCl^5 = R-C^6H^3{<_O^O}>CCl^2 + 2PCl^3 + 2HCl$

M. Moureu (Ann. Ch. et Phys. 1899 (18) p. 92) a montré que dans son action sur l'éthane pyrocatéchine $C^6H^4{<^{O-CH^2}_{O-CH^2}}$ le perchlorure de phosphore donnait naissance à de l'acide chlorhydrique et à du trichlorure

L'action du perchlorure est générale et s'applique aux éthers méthyléniques, sur la même molécule de phénol ou sur deux molécules différentes.

Ainsi MM. Périgne et Lesault (Brevet 230, 555 Juin 1893) préparent la vanilline par le méthylène eugénol, ce qui leur fournit la méthylène vanilline

$CHO-C^6H^3{<^{OCH^3}_{O}}$

$CHO-C^6H^3{<^{O}_{OCH^3}}>CH^2$

Le perchlorure de Phosphore puis l'eau dissocient ce composé en deux molécules de vanilline.

D'une façon analogue, et nous nous trouvons ici dans des conditions voisines de celles qui nous intéressent Fittig et Remsen (Ann. Lieb. 144 p. 159) ont préparé l'aldéhyde protocatéchique à partir du pipéronal.

Le pipéronal, en effet, traité par le perchlorure de phosphore fournit comme dans le cas précédent un mélange

d'oxychlorure et de trichlorure de phosphore

$$CHO - C^6H^3 <^{O}_{O}> CH^2 + 3PCl^5 = POCl^3 + 2PCl^3 + CHCl^2 - C^6H^3 <^{O}_{O}> CCl^2 + 2HCl$$

et le composé chloré formé se dédouble sous l'influence de l'eau bouillante en acide chlorhydrique et anhydride carbonique et aldéhyde protocatéchique

$$CHCl^2 - C^6H^3 <^{O}_{O}> CCl^2 + 3H^2O = 4HCl + CO^2 + CHO - C^6H^3 <^{OH}_{OH}$$

La même méthode permet de passer facilement de l'acide pipéronylique à l'acide protocatéchique

Dans le cas qui nous occupe, si l'on traite le safrol ou l'isosafrol par le perchlorure de phosphore, on sépare facilement par distillation dans le vide du trichlorure de phosphore mais le composé complexe qui a pris naissance fournit en présence de l'eau, uniquement des goudrons.

Ainsi en ajoutant peu à peu 162 gr de safrol (1 mol) à 450 gr (2 mol + léger excès) de perchlorure de phosphore, on constate qu'il se produit une réaction très régulière avec dissolution de la totalité du perchlorure de phosphore. On favorise d'ailleurs cette dissolution en chauffant le mélange de la réaction au bain marie. Pendant toute la durée de l'expérience le dégagement d'acide chlorhydrique s'effectue régulièrement. Si l'on distille on recueille dans le vide 125 à 130 gr de trichlorure de phosphore c. à d. la moitié du poids théorique 275 gr

Le composé dont on a séparé le trichlorure

pèse 231 gr tandis que la molécule du dérivé $C^3H^7-C^6H^3<^O_O>CCl^2$ pèse 131 gr une molécule de trichlorure de phosphore est donc entrée combinée avec le composé chloré. L'étude de ce dérivé n'a pas été approfondie.

Si l'on effectue la même réaction avec l'isosafrol, on obtient des résultats analogues. On évite la formation du composé complexe ainsi formé, et dont la présence est due à la liaison éthylénique de la molécule, en réduisant cette liaison éthylénique qui est aussi sensible à l'action des chlorures de phosphore qu'elle l'était à celle de l'acide iodhydrique dans le cas de l'isoeugénol.

En effet, quand on verse peu à peu et même assez rapidement la propylméthylène pyrocatéchine, sur le perchlorure de phosphore, la réaction s'effectue très doucement; avec coloration du liquide en rouge acajou; il est nécessaire pour que la réaction soit complète de chauffer le mélange au bain d'huile jusqu'à 140° en agitant constamment. Le terme est atteint lorsque tout le perchlorure de phosphore est dissout et que les fumées d'acide chlorhydrique ont cessé de se dégager.

La réaction dont nous donnons tous les détails au chapitre spécial consacré à ce dérivé dichloré, s'effectue d'après l'équation suivante:

$$C^3H^7-C^6H^3<^O_O>CH^2+2PCl^5=C^3H^7-C^6H^3<^O_O>CCl^2+$$
$$+2HCl+2PCl^3$$

et la quantité de trichlorure de phosphore obtenue est toujours théorique depuis la réduction de la chaîne éthylénique.

Le composé chloré $C^3H^7-C^6H^3\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>CCl^2$ ayant été ainsi obtenu, il était à prévoir que sa décomposition par l'eau fournirait la propylpyrocatéchine, comme le corps isolé par Fittig et Remsen $Cl^2CH-C^6H^3\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>CCl^2$ à partir du pipéronal leur a fourni l'aldéhyde protocatéchique.

Quand on traite par l'eau à l'ébullition le dichlorométhylènepropylpyrocatéchine la réaction s'effectue suivant l'équation

$$C^3H^7-C^6H^3\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>CCl^2+2H^2O=2HCl+CO^2+C^3H^7-C^6H^3\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}.$$

La constitution du dérivé dichloré se trouve d'ailleurs établie par cette décomposition.

Si l'on verse peu à peu le dichlorométhylène dioxypropylbenzène dans un grand excès d'eau froide, il y a échauffement immédiat, coloration bleu foncé de l'huile qui se précipite et l'on constate facilement le dégagement d'acide carbonique au moyen de l'eau de baryte qui donne un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique dilué avec effervescence. On achève la réaction en faisant bouillir le mélange et l'on arrête l'action de la chaleur quand l'anhydride carbonique a cessé de se dégager.

L'épuisement à l'éther de la partie aqueuse permet de séparer l'eau rendue

acide par la mise en liberté de HCl.
Si l'on dose cet acide chlorhydrique on trouve pour 15gr de composé dichloré mis en œuvre 4gr 28 d'HCl la quantité théorique étant de 4gr70

L'éther fournit après évaporation 7gr de propylpyrocatéchine bouillant de 163° à 166° sous 22mm et cristallisant par refroidissement.

Action de la potasse alcoolique sur le dihydrosafrol.

Nous exposerons rapidement et en seconde ligne ce procédé qui doit être considéré plutôt comme un mode de formation que comme un mode de préparation de la propylpyrocatéchine.

En traitant le dihydrosafrol par la potasse alcoolique, j'ai obtenu le méthoxydihydroeugénol ou l'éthoxydihydroeugénol.

$C^3H^7-C^6H^3{<}^{O}_{O}{>}CH^2 + C^2H^5OK = C^3H^7-C^6H^3{<}^{OCH^2-OC^2H^5}_{OK}$

On chauffe deux parties de dihydrosafrol avec deux parties de potasse et une partie d'alcool à 90° au bain d'huile à 175°-180° pendant 20 heures, après ce temps le ballon dans lequel on a opéré contient une masse brune que l'on reprend par l'eau chaude. Tout le composé phénolique passe en solution alcaline on le sépare facilement du dihydrosafrol non attaqué en lavant la liqueur potassique à l'éther. Lorsqu'on acidule la solution alcaline le phénol se sépare. Pour 100gr de dihydrosafrol

traités, on obtient 7 gr de liquide jaune clair bouillant de 175° à 180° sous 28 mm et soluble dans les alcalis. C'est l'éthoxydihydroeugénol. On retrouve 10 gr de dihydrosafrol non transformé.

Or, il existe un corps qu'on a appelé le mésotane et qui a pour formule $C^6H^4{-}CO^2{-}CH^2{-}OCH^3$ $-OH$ et qui s'hydrolyse en perdant de l'aldéhyde formique

$$C^6H^4\begin{smallmatrix}-CO^2-CH^2-OCH^3\\ -OH\end{smallmatrix} + H^2O = C^6H^4\begin{smallmatrix}-COOH\\ -OH\end{smallmatrix} + H{-}CHO + CH^3OH$$

De même, si l'on soumet l'éthoxydihydroeugénol à l'action des acides dilués, il y a formation de propylpyrocatéchine avec séparation d'aldéhyde formique et d'alcool ordinaire:

$$C^3H^7{-}C^6H^3\begin{smallmatrix}-O-CH^2-OC^2H^5\\ -OH\end{smallmatrix} + H^2O = C^3H^7{-}C^6H^3\begin{smallmatrix}-OH\\ -OH\end{smallmatrix} + CH^2O + C^2H^5OH$$

On emploie pour opérer ce dédoublement l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique en dilution dans l'eau à 0,5 pour 100 ou encore l'acide acétique au dixième. On porte le mélange à l'ébullition et on caractérise l'aldéhyde formique d'abord à son odeur si intense et si caractéristique, puis à la recoloration du réactif de Schiff.

L'alcool formé est facile à caractériser à l'état d'iodoforme dans les premières gouttes de distillation de la liqueur à l'ébullition; ou encore si on opère l'hydrolyse avec une solution concentrée d'acide acétique on perçoit nettement l'odeur d'acétate d'éthyle.

L'épuisement par l'éther de la liqueur

acide permet de séparer la propylpyrocatéchine. 20 gr d'Ethoxylhydroeugénol donnent 10 gr de propylpyrocatéchine bouillant de 160 à 164 sous 20 mm

– Propriétés de la propylpyrocatéchine. – La propylpyrocatéchine est un corps solide blanc, cristallisant en masse compacte quand on la laisse refroidir après fusion, cette solidification est très difficile quand elle est impure ou contient un peu d'eau.

Elle possède une odeur faible de phénol et est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans la plupart des dissolvants organiques, alcool, éther, chloroforme acétone, sulfure de carbone, benzine, etc..

Par cristallisation dans la ligroïne légère (30°-60°) elle fournit de petites lamelles qui fondent à 60° et se colorent en rose avec le temps

La propylpyrocatéchine bout à 165° sous 22 mm

Ses solutions dans les lessives alcalines se colorent rapidement en brun à l'air.

Les solutions aqueuses de propylpyrocatéchine précipitent les solutions d'acétate de plomb en blanc.

L'azotate d'argent ammoniacal est réduit immédiatement et à froid par la propylpyrocatéchine, si l'on chauffe légèrement on obtient très facilement réduction avec formation de miroir sur les parois du tube

La liqueur de Fehling se réduit à chaud

en présence de propylpyrocatéchine
Nous avons préparé les éthers suivants de la propylpyrocatéchine

Ether monométhylique ou propylgaïacol.
$C^3H^7-C^6H^3 \begin{smallmatrix} OCH^3 \\ OH \end{smallmatrix}$

Le propylgaïacol $C^3H^7_{(1)}-C^6H^3 \begin{smallmatrix} OCH^3 (3) \\ OH (4) \end{smallmatrix}$ possède un isomère $C^3H^7_{(1)}-C^6H^3 \begin{smallmatrix} OH \\ OCH^3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (3) \\ (4) \end{smallmatrix}$ Le produit que nous avons obtenu est probablement un mélange de ces deux corps. En effet

Le dérivé méthylé que nous avons obtenu provient, ou bien de la déméthylation partielle du propylvératrol, entraînement à la vapeur d'eau et lavage à la soude, le produit pour en solution sodique.

ou bien, de la méthylation de la propylpyrocatéchine par une molécule d'iodure de méthyle

$$C^3H^7-C^6H^3 \begin{smallmatrix} ONa \\ OH \end{smallmatrix} + CH^3I = NaI + C^3H^7-C^6H^3 \begin{smallmatrix} OCH^3 \\ OH \end{smallmatrix}$$

On dissout 7gr de propylpyrocatéchine dans 100gr d'alcool méthylique absolu et l'on ajoute 1gr 10 de sodium puis on chauffe à reflux avec 20gr d'iodure de méthyle pendant 10 heures. On distille l'alcool, on entraîne le résidu à la vapeur d'eau et l'on sépare le propylgaïacol dans le produit entraîné par lavage à la soude. Finalement on obtient 5gr de produit bouillant de 133° à 135° sous 17mm et de 245 à 246 à la pression normale ce corps qui répond à la formule ci dessus doit être du propylgaïacol mélangé de son isomère, car il n'est pas identique au Cérulignol décrit par

Pastrovich (Monatsheft fur chemie, 4, 188)
et bouillant à 240-241. L'auteur assigne à ce composé la formule $C^3H^7_{(1)} - C^6H^3{-OCH^3 (3) \atop -OH (4)}$

v. Ether diméthylique ou propylvératrol

Ce composé est identique au dihydrométhyl eugénol déjà obtenu par Ciamician et Silber et a pour formule $C^3H^7_{(1)} - C^6H^3{-OCH^3 (3) \atop -OCH^3 (4)}$

C'est un des termes de passage de l'eugénol à la propylpyrocatéchine qu'il fournit comme nous avons vu par simple déméthylation au moyen de l'acide iodhydrique

Son mode de préparation est, ou bien celui que nous connaissons : réduction de la chaine propenylique de l'isoeugénol au moyen du sodium et de l'alcool absolu bouillant.

ou bien : celui qui consiste à traiter la pyrocatéchine disodée par l'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique

Dans les deux cas on obtient un liquide incolore à odeur faible bouillant de 242 à 245° La température indiquée par Ciamician et Silber (Berichte 23, 1167) est de 246°

— Ether diéthylique de la propylpyrocatéchine : $C^3H^7-C^6H^3\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$

La diéthylpropylpyrocatéchine se prépare par action de l'iodure d'éthyle sur la propylpyrocatéchine disodée.

$$C^3H^7-C^6H^3\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right. + \begin{matrix}IC^2H^5\\IC^2H^5\end{matrix} = C^3H^7-C^6H^3\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + 2NaI$$

Pour effectuer cette réaction, on dissout 5gr52 de sodium dans 300cc d'alcool absolu puis on ajoute peu à peu 18gr24 de propylpyrocatéchine la solution alcoolique prend aussitôt une coloration bleu intense. on ajoute un excès d'iodure d'éthyle soit 50gr (théorie 37gr44) et on chauffe au bain marie à reflux pendant 5 à 6 heures

Après ce temps, on renverse le réfrigérant et on distille tout l'alcool qui passe au bain marie bouillant. Le contenu du ballon laisse déposer un précipité d'iodure de sodium. on le traite par l'eau et on épuise la solution aqueuse à l'éther, après un lavage de la solution éthérée avec une solution de soude caustique qui enlève les composés phénoliques, on lave à l'eau jusqu'à neutralité parfaite et on sèche la solution éthérée sur le sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther le résidu pèse 16gr

La diéthylpropylpyrocatéchine bout de 133 à 135° sous 14(mm/m) c'est un liquide incolore d'odeur faible.

— Ether méthylénique $C^3H^7-C^6H^3{<O \atop <O}>CH^2$
ou Propylméthylènepyrocatéchine —
Ce composé obtenu par Ciamician et Silber a été préparé par réduction de l'isosafrol au moyen de l'alcool absolu et du sodium en opérant comme nous l'avons dit.

C'est un liquide incolore, très réfringent et possédant une odeur agréable, il bout de 109 à 112° sous 12^{mm} et de 228 à 232° sous 765^{mm}

Ethers sels de la propylpyrocatéchine.

Ether carbonique : $C^3H^7-C^6H^3{<O \atop <O}>CO$
Si l'on considère l'acide carbonique comme le plus simple des acides organiques nous devons placer cet ether ici, mais la diversité des modes de formation de ce composé et ses propriétés importantes nous le font traiter dans un chapitre spécial.

Ether diacétique : $C^3H^7-C^6H^3{<O-CO-CH^3 \atop <O-CO-CH^3}$
On le prépare par les deux méthodes classiques suivantes :

1° Au moyen du chlorure d'acétyle
On traite la propylpyrocatéchine disodée en suspension dans l'ether absolu par le chlorure d'acétyle

$$C^3H^7-C^6H^3{<ONa \atop <ONa} + {Cl-COCH^3 \atop Cl-CO.CH^3} = C^3H^7-C^6H^3{<OCOCH^3 \atop <OCOCH^3} + 2NaCl$$

On introduit dans un ballon 50cc d'éther absolu puis 2gr 30 de sodium pulvérisé on ajoute peu à peu 7gr 5 de propylpyrocatéchine puis on chauffe à reflux jusqu'à attaque complète du sodium. Quand le ballon contient en suspension dans l'éther le dérivé sodé de la propylpyrocatéchine à l'état de précipité bien blanc, on ajoute peu à peu et en agitant 8gr de chlorure d'acétyle dissous dans 30cc d'éther absolu; une vive réaction se déclare, on refroidit au besoin, et du chlorure de sodium se précipite. Quand tout le chlorure d'acétyle a été ajouté on chauffe encore au bain marie pendant une demie heure puis on reprend le contenu du ballon par l'eau qui dissout le chlorure de sodium, l'éther séché et distillé, laisse après évaporation 8gr d'éther diacétique

L'emploi d'anhydride acétique au lieu de chlorure d'acétyle fournit le même produit final de la réaction mais avec précipitation d'acétate de soude.

$$C^3H^7-C^6H^3\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases} + \begin{matrix}CH^3CO-O-CO-CH^3\\CH^3CO-O-CO-CH^3\end{matrix} = 2CH^3COONa + C^3H^7-C^6H^3\begin{cases}O-COCH^3\\O\,COCH^3\end{cases}$$

La méthode la plus simple et très générale, que nous avons d'ailleurs employée pour la préparation de l'éther dibenzoïque, consiste à dissoudre la propylpyrocatéchine dans un léger excès de soude en solution aqueuse à 1/10e puis on ajoute pour 8gr de propylpyrocatéchine 12gr de chlorure

d'acétyle, goutte à goutte et en agitant constamment. La température du mélange tend à s'élever, on refroidit avec soin.

A la fin de l'opération il se sépare une huile dans la liqueur alcaline; cette huile fournit à la distillation 9gr d'éther diacétique.

Le procédé suivant donne d'excellents résultats

2° Ethérification au moyen de l'anhydride acétique en présence de chlorure de zinc.

Le chlorure de zinc joue ici le rôle d'agent de condensation, il permet d'éthérifier la propyl-pyrocatéchine par l'anhydride acétique

$$C^3H^7-C^6H^3\begin{smallmatrix}-OH\\-OH\end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix}CH^3-CO-O-CO-CH^3\\CH^3-CO-O-CO-CH^3\end{smallmatrix} = 2CH^3-COOH + C^3H^7-C^6H^3\begin{smallmatrix}-O-COCH^3\\-O-CO-CH^3\end{smallmatrix}$$

On dissout 15gr2 (1 mol.) de propylpyrocatéchine dans un excès d'anhydride acétique 31gr (plus de quatre mol.), on ajoute ensuite une petite quantité de chlorure de zinc (0gr50 à 1gr) récemment fondu; une réaction vive se déclare, dès que l'on chauffe au bain marie; on maintient la température à 100° pendant 3 ou 4 heures puis on verse le contenu du ballon dans l'eau. On lave longuement au bicarbonate de soude puis à l'eau pour enlever toute trace d'anhydride. L'huile qui s'est séparée est reprise à l'éther et l'on recueille 16gr d'éther diacétique bouillant dans le vide à 176°-178° sous 16m/m

C'est un liquide incolore et inodore —

Ether dibenzoïque $C^3H^7-C^6H^3{\small\begin{matrix}-O-CO-C^6H^5\\-O-CO-C^6H^5\end{matrix}}$

On peut faire réagir le chlorure de benzoïle sur la pyrocatéchine desodée pour obtenir ce composé

$$C^3H^7-C^6H^3{\begin{matrix}-ONa\\-ONa\end{matrix}}+{\begin{matrix}Cl-CO-C^6H^5\\Cl-CO-C^6H^5\end{matrix}}=2NaCl+C^3H^7-C^6H^3{\begin{matrix}-O.CO.C^6H^5\\-O.CO.C^6H^5\end{matrix}}$$

Mais nous avons employé le procédé suivant: 3g81 de propylpyrocatéchine sont dissous dans 100cc de lessive de soude à 10 pour 100, puis on ajoute un excès de chlorure de benzoïle 11g50 (théorie 5g86) le chlorure de benzoïle est ajouté par très petites portions et en agitant constamment, on évite toute élévation de température pendant la durée de la réaction. Quand tout le chlorure d'acide a été ajouté on continue l'agitation jusqu'à ce que son odeur caractéristique ait disparu. On épuise alors à l'éther la solution alcaline, on lave l'éther à l'eau, puis on évapore après avoir séché.

Le résidu de l'évaporation est un produit huileux qui cristallise spontanément après quelques jours

II Dichlorométhylènedioxypropylbenzène

Nous avons vu plus haut que le perchlorure de phosphore réagissait sur le dihydrosafrol ou méthylènedioxypropylbenzène comme une simple source de chlore et donnait un composé chloré contenant le groupement $\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>CCl^2$ à la place du groupement $\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>CH^2$

La réaction s'effectue conformément à l'équation suivante :

$C^3H^7-C^6H^3\begin{matrix}<O\\<O\end{matrix}>CH^2+2PCl^5=C^3H^7-C^6H^3\begin{matrix}<O\\<O\end{matrix}>CCl^2+2HCl+2PCl^3$

Voici en détail le mode opératoire que nous avons dû exposer, au mode de préparation du diphénol :

On introduit dans un ballon 140gr (plus de 2 mol.) de perchlorure de phosphore puis on verse peu à peu dessus et en agitant 50gr de dihydrosafrol ; le contenu du ballon s'échauffe un peu, le liquide rougit et la réaction ne se poursuit pas, si on n'élève pas la température, on chauffe donc au bain d'huile pendant une heure à une heure et demie en laissant le thermomètre du bain monter jusqu'à 130°-140° : l'acide chlorhydrique se dégage abondamment. Quand tout le perchlorure a disparu, le contenu du ballon possède une coloration rouge acajou ; il peut se précipiter un peu de perchlorure de phosphore, on filtre sur du coton de verre et l'on distille dans le vide, le liquide filtré. En chauffant au bain marie, on

sépare le trichlorure de phosphore que l'on caractérise en le distillant à la pression ordinaire (éb. 75-78°) et en le décomposant par l'eau ; il fournit ainsi une solution d'acide phosphoreux que l'on sature de carbonate de soude

Le phosphite de soude réduit lentement à froid et rapidement à chaud la solution aqueuse de sublimé

Le résidu de la distillation du trichlorure de phosphore pèse 728 et se fractionne dans le vide de la façon suivante ; 4 gr de produit passent avant 139° sous 20mm
10 gr de 139 à 143 sous 20mm ; 50 gr de 143 à 148 (20mm) ; enfin 4 à 5 gr de résines.

La quantité de ces résines pour différentes opérations est extrêmement variable et augmente, au détriment du dérivé dichloré si le dihydrosafrol est imparfaitement réduit. L'expérience montre qu'il est nécessaire d'opérer la distillation du mélange de la réaction, aussitôt que le perchlorure a disparu, afin d'éviter un contact prolongé avec le trichlorure de phosphore à chaud.

Le meilleur rendement obtenu dans nos essais, nous a donné pour 200 gr de dihydrosafrol. 210 gr de dérivé dichloré bouillant de 142 à 145° (10mm)

Le dichlorométhylènedioxypropylbenzène est un liquide incolore possédant une odeur forte et tenace ; il répand à l'air libre des fumées d'acide chlorhydrique se colore, et se résinifie après quelque temps

il ne peut donc être conservé qu'en tubes scellés ou en flacons hermétiquement clos.

Le dosage de chlore dans ce composé accorde avec la formule $C^{10}H^{10}O^2Cl^2$

Quant à la constitution $C^3H^7-C^6H^3<^O_O>CCl^2$, elle est vérifiée par les réactions que nous exposons ci-après.

1. Action de l'eau. — L'eau réagit sur le dichlorométhylènedioxypropylbenzène en formant soit le carbonate de propylpyrocatéchine, soit le diphénol lui même.

a / formation de propylpyrocatéchine. — Si l'on verse peu à peu et en agitant le dichlorométhylènedioxypropylbenzène dans un excès d'eau, il y a échauffement, coloration du mélange en bleu foncé, la partie aqueuse devient fortement acide au tournesol et si l'on chauffe à reflux au bain de sable pendant 2 ou 3 heures pour achever la réaction on trouve finalement de la propylpyrocatéchine, en même temps qu'on a pu constater un départ régulier d'acide carbonique. On peut donc écrire

$$C^3H^7-C^6H^3<^O_O>CCl^2 \begin{matrix} +H-OH \\ +H-OH \end{matrix} = C^3H^7-C^6H^3<^{OH}_{OH} + CO^2 + 2HCl$$

C'est la préparation du diphénol.

La liqueur aqueuse acide qu'on a épuisée, pour séparer la propylpyrocatéchine, est soumise à un titrage acidimétrique et fournit les chiffres correspondants très sensiblement à 2HCl.

b/ Formation de carbonate de propyl-pyrocatéchine

L'équation ci-dessus qui représente l'action de l'eau sur le dichlorométhylènedioxypropylbenzène exige deux molécules d'eau, mais on peut considérer que la réaction se passe en deux phases

Une première molécule d'eau réagissant sur le dérivé chloré donne un carbonate phénolique

$$C^3H^7-C^6H^3{<}^{O}_{O}{>}C{<}^{Cl}_{Cl} + {}^{H}_{H}{>}O = 2HCl + C^3H^7-C^6H^3{<}^{O}_{O}{>}CO$$

puis cet éther carbonique saponifié par la solution chlorhydrique qui a pris naissance donne le diphénol

$$C^3H^7-C^6H^3{<}^{O}_{O}{>}CO + H^2O = CO^2 + C^3H^7-C^6H^3{<}^{OH}_{OH}$$

Et c'est ce qui se passe en réalité; en effet, si l'on traite avec précaution, en refroidissant le dichlorométhylènedioxypropylbenzène par l'eau en présence d'un corps tel que le carbonate de chaux qui sature l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation, sans rendre la liqueur alcaline, puisqu'il est insoluble, on isole seulement le carbonate cherché

On prend, par exemple 20gr de dichlorométhylènedioxypropylbenzène et on le verse goutte à goutte en agitant énergiquement dans 100cc d'eau glacée tenant en suspension 10gr de carbonate de chaux, on refroidit avec soin. Quand tout le chlorure a été ajouté, on laisse en contact jusqu'au lendemain en agitant de temps en temps, puis on épuise à l'éther on lave rapidement avec de l'acide chlorhydrique très dilué pour faciliter la décantation, puis à l'eau.

après dessiccation on évapore l'éther de la solution d'épuisement. Le résidu de cette évaporation pèse 12gr et fournit par rectification dans le vide 9gr de carbonate diphénolique bouillant de 140° à 143° sous 14 mm. Le résidu pèse 2gr environ et est constitué par un peu de diphénol.

Cette action du perchlorure de phosphore suivie de l'action ménagée de l'eau nous a permis de remplacer simplement H^2 du groupement méthylénique par un atome d'oxygène

$$C^3H^7-C^6H^3\begin{smallmatrix}<O\\<O\end{smallmatrix}>CH^2 \longrightarrow C^3H^7-C^6H^3\begin{smallmatrix}<O\\<O\end{smallmatrix}>CO$$

2/ Action de l'alcool absolu. — La molécule d'alcool réagit sur le dichlorométhylènedioxypropylbenzène avec formation de carbonate de propylpyrocatéchine et séparation de chlorure d'éthyle

$$C^3H^7-C^6H^3\begin{smallmatrix}<O\\<O\end{smallmatrix}>C\begin{smallmatrix}Cl + C^2H^5-OH\\Cl + C^2H^5-OH\end{smallmatrix} = H^2O + 2C^2H^5Cl + C^3H^7-C^6H^3\begin{smallmatrix}<OH\\<OH\end{smallmatrix}CO$$

On fait tomber goutte à goutte 23gr de dichlorométhylènedioxypropylbenzène dans 18gr d'alcool absolu en évitant l'élévation de température. L'alcool est contenu dans un petit ballon portant un bouchon à deux trous, l'un d'eux donne passage à un réfrigérant à reflux, l'autre à une ampoule à robinet qui contient le dérivé chloré; l'extrémité supérieure du réfrigérant est reliée par un tube deux fois recourbé à un serpentin entouré de glace et de sel, destiné à condenser le chlorure d'éthyle dans un tube à essai plongé lui-même dans du chlorure de méthyle. Quand le composé

dichlori a été ajouté on chauffe très doucement le mélange de la réaction vers 50° et l'on recueille 38 de chlorure d'éthyle facile à caractériser (éb. 12°,5)

Le contenu du ballon, versé dans un excès d'eau est épuisé à l'éther. On sépare par distillation dans le vide 10gr de carbonate phénolique bouillant de 166 à 170° (20mm)

Si l'on chauffe cette réaction jusqu'à ébullition de l'alcool, le produit final contient un liquide qui bout vers 70° sous 17mm et de 124 à 127° à la pression ordinaire, ce corps est du carbonate d'éthyle $CO(OC^2H^5)^2$ qui naît par double décomposition entre l'alcool absolu et le carbonate phénolique

$$C^3H^7-C^6H^3{<O \atop <O}>CO + 2C^2H^5OH = C^3H^7-C^6H^3{<OH \atop <OH} + CO(OC^2H^5)^2$$

Cette réaction se vérifie facilement par ébullition du carbonate avec l'alcool absolu. On constate la formation de propylpyrocatéchine, à côté du carbonate alcoolique –

3/ Action de l'anhydride acétique. –
Si l'on verse goutte à goutte le dichlorométhylène dioxypropylbenzène dans un excès d'anhydride acétique, il y a formation de propylpyrocatéchine et de chlorure d'acétyle

$$C^3H^7-C^6H^3{<O \atop <O}>CCl^2 + O{<COCH^3 \atop <COCH^3} = 2CH^3COCl + C^3H^7-C^6H^3{<O \atop <O}>CO$$

On verse peu à peu 80gr de dichlorométhylène dioxypropylbenzène dans 60gr d'anhydride acétique qui se trouve ainsi en grand excès (Éb. 13,1) on laisse en contact pendant deux jours puis on rectifie dans le vide.

La portion qui passe avant 100° sous 20mm

pèse 51g. rectifié à la pression ordinaire elle permet de séparer avant 70° 7 à 8gr d'un liquide fumant à l'air, surtout en présence d'ammoniaque, et qui éthérifie immédiatement l'alcool absolu avec échauffement ; décomposé par l'eau il donne une liqueur aqueuse dans laquelle on caractérise l'acide acétique et l'acide chlorhydrique.

Le produit de la réaction qui bout au dessus de 100° dans le vide permet de séparer après deux rectifications 22 gr de liquide bouillant de 148° à 151° (20mm) et possédant tous les caractères du carbonate de propylpyrocatéchine.

4/ Action de l'acide acétique.

Cette réaction est identique à la précédente il y a formation de chlorure d'acétyle et de carbonate diphénolique, mais comme une molécule d'eau est mise en liberté on ne peut que constater la formation d'acide chlorhydrique

$C^3H^7 - C^6H^3 \lessgtr {}^{O}_{O} > CCl^2 + 2CH^3CO^2H = C^3H^7 - C^6H^3 \lessgtr {}^{O}_{O} > CO + H^2O$
$+ CH^3 - COCl$ –

30 gr de dichlorométhylènedioxypropylbenzène sont versés dans 30 gr d'acide acétique cristallisable on constate un léger échauffement et le liquide se colore en jaune pâle. Après un contact de 24 heures de ~~vase~~ le mélange dans ~~de~~ ~~eau~~ l'eau froide on chauffe le ballon qui le contient au bain marie bouillant en faisant le vide et l'on recueille ainsi quelques gouttes de chlorure d'acétyle

4 gr environ que l'on caractérise par leur point d'ébullition et leur décomposition par l'eau.

On sépare en outre 17 gr d'acide acétique puis 18 gr de carbonate de propylpyrocatéchine qui bouillent de 139° à 141° sous 12 m/m.

5/ Action de l'acide benzoïque. —

L'acide benzoïque réagit d'une façon analogue à l'acide acétique. L'oxhydrile de sa fonction acide permet la formation de carbonate de propylpyrocatéchine avec mise en liberté d'une molécule d'eau et de deux molécules de chlorure de benzoïle; l'équation de la réaction peut s'écrire

$C^3H^7 C^6H^3 {}^O_O > CCl^2 + 2C^6H^5COOH = C^3H^7 C^6H^3 {}^O_O > CO + 2C^6H^5COCl + H^2O$

On verse peu à peu 25 gr de dichlorométhylène dioxypropylbenzène dans une solution benzénique d'acide benzoïque contenant 30 gr de cet acide pour 200 cc de benzène pur séché sur le sodium. La liqueur se colore légèrement en jaune sans échauffement sensible, après un jour de contact à froid, on chauffe à reflux pendant 6 heures, on distille la plus grande partie de la benzine au bain marie puis le résidu dans le vide.

La portion bouillant de 90 à 120 sous 20 mm permet de séparer 6 gr de chlorure de benzoyle bouillant vers 198° à la pression ordinaire et qui se décompose par l'eau en acide chlorhydrique et acide benzoïque.

La portion de liquide bouillant à une température plus élevée est lavée à la soude très diluée en refroidissant avec soin. L'épuise-

ment à l'éther permet de séparer 12gr de carbonate de propylpyrocatéchine bouillant de 140 à 144 sous 14 m/m.

Les solutions alcalines contiennent un peu de pyrocatéchine.

6/ Action du Phénol. — Le phénol ordinaire C^6H^5OH, comme son dérivé sodé réagissent vivement sur le dichlorométhylène dioxypropylbenzène avec formation d'un véritable éther orthocarbonique phénolique le diphénoxyméthylènedioxypropylbenzène

$$C^3H^7-C^6H^3\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>C\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix}+\begin{matrix}HO-C^6H^5\\HO-C^6H^5\end{matrix}=C^3H^7-C^6H^3\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>C\begin{matrix}-OC^6H^5\\-OC^6H^5\end{matrix}+2HCl$$

On fait tomber goutte à goutte 10gr de dichlorométhylènedioxypropylbenzène sur 8gr de phénol ordinaire (2mol) récemment distillé. Le phénol est contenu dans un ballon à tubulure latérale qui permet de constater le dégagement d'acide chlorhydrique.

La réaction qui n'est pas très vive à froid est achevée en chauffant le mélange au bain marie pendant une demi heure.

Lorsqu'on distille dans le vide on recueille d'abord 3gr de liquide passant de 75 à 250 sous 17 m/m et constitué par un mélange de phénol de dichlorométhylènedioxypropylbenzène et de propylpyrocatéchine. Puis il passe 5gr d'une huile épaisse bouillant de 256 à 258° sous (17 m/m), insoluble dans la soude et ne donnant aucune coloration avec le perchlorure de fer.

Ce composé est identique à celui préparé de

la façon suivante :

On introduit 4g6 de sodium pulvérisé dans un ballon contenant 200cc d'éther anhydre, muni d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à robinet, on verse peu à peu 19gr de phénol dissous dans 50cc d'éther absolu, le sodium est attaqué vivement. Toutefois l'attaque n'est complète qu'après avoir chauffé 2 ou 3 heures en agitant de temps en temps. On ajoute alors lentement 24gr de dichlorométhylènedioxypropylbenzène sur la bouillie de phénol sodé, une vive réaction se déclare et le contenu du ballon prend une teinte gris verdâtre, on achève la réaction en chauffant au bain marie pendant une demi heure.

Après refroidissement on reprend le contenu du ballon par 100cc d'eau distillée, la solution éthérée se sépare on la sèche et on l'évapore, elle laisse un résidu qui pèse 29gr qui fournit à la distillation un peu de phénol ordinaire, un peu de propylpyrocatéchine et enfin 15gr d'un liquide bouillant de 257 à 260 sous 17mm

Ce liquide est le diphénoxyméthylènedioxypropylbenzène ainsi que le fixent son poids moléculaire déterminé par la cryoscopie et son analyse élémentaire.

Il se colore rapidement à l'air s'il contient encore de petites quantités de phénol ou de propylpyrocatéchine, mais se conserve inaltéré s'il est à l'état pur.

Quand à la constitution de ce corps

elle se trouve établie par l'action de l'eau et des acides dilués.

Le diphénoxyméthylènedioxypropylbenzène bout à 257-258° (16 m/m) c'est un liquide jaune clair, très épais et qui ne cristallise pas, même par un refroidissement énergique —

Hydrolyse — L'eau à l'ébullition dédouble ce composé en phénol, acide carbonique et propylpyrocatéchine

$$C^3H^7-C^6H^3{<}^{O}_{O}{>}C{<}^{OC^6H^5}_{OC^6H^5} + 2H_2O = 2C^6H^5OH + CO^2 + C^3H^7-C^6H^3{<}^{OH}_{OH}$$

Mais quand on prolonge l'ébullition ce dédoublement n'est jamais complet. Il est préférable de provoquer l'hydrolyse par un acide minéral dilué.

On chauffe à reflux 5gr de diphénoxyméthylènedioxypropylbenzène avec 50gr d'une solution d'acide sulfurique à 4%. pendant 20 heures environ.

Après ce temps le dégagement d'anhydride carbonique a complètement cessé et l'hydrolyse est complète; en effet l'épuisement de la liqueur acide au moyen de l'éther fournit 4gr d'une huile qui donne à la distillation 1gr50 de phénol et 2gr de propylpyrocatéchine qui passe vers 170° sous 20 mm

Le phénol ordinaire formé est facile à caractériser par son odeur, sa solubilité dans l'eau, la coloration produite par le perchlorure

de fer. L'eau de brome provoque dans la solution aqueuse de phenol le précipité caractéristique de tribromophénol.

Les alcalis en solution aqueuse produisent bien moins facilement cette réaction.

7/ Action des amines.

Les amines primaires réagissent sur le dichlorométhylènedioxypropylbenzène à froid et immédiatement avec séparation de propylpyrocatéchine et d'un composé cristallisé qui n'est autre que le chlorhydrate de la guanidine trisubstituée symétrique correspondant à l'amine employée

$$C^3H^7-C^6H^3\lt^{O}_{O}\gt CCl^2+3R-AzH^2=C^3H^7-C^6H^3\lt^{OH}_{OH}+R-Az=C\lt^{AzHR}_{AzHR}+2HCl$$

a/ Aniline. — On verse goutte à goutte et en agitant 20gr de dichlorométhylènedioxypropylbenzène dans 40gr d'aniline, le mélange de la réaction s'échauffe fortement et se prend en masse solide cristallisée par refroidissement on lave les cristaux en les broyant au mortier avec une solution diluée d'acide chlorhydrique destinée à enlever l'excès d'aniline

On lave ensuite les cristaux essorés à l'éther et on obtient un produit solide pulvérulent qui est du chlorhydrate de triphénylguanidine brut

$$C^3H^7-C^6H^3\lt^{O}_{O}\gt CCl^2+3C^6H^5AzH^2=C^3H^7-C^6H^3\lt^{OH}_{OH}+C^6H^5Az=C\lt^{AzHC^6H^5}_{AzHC^6H^5}+2HCl$$

La propylpyrocatéchine qui a pris naissance dans cette réaction se caractérise facilement dans

la liqueur éthérée qui a lavé le produit solide.

Trituré avec de la lessive de soude concentrée le produit solide permet d'obtenir la base à l'état libre on lave à l'eau après le lavage à la soude et l'on fait cristalliser dans l'alcool dilué ; la cristallisation donne des cristaux soyeux qui fondent à 145°

Le point de fusion indiqué par Dixon (Chem. Society. 75, 405) est 144°5.-

b/ Toluidine.- La paratoluidine réagit sur le dichlorométhylène dioxy-propylbenzène avec séparation de triparatolylguanidine. La réaction est analogue à la précédente :

$$C^3H^7-C^6H^3{\scriptstyle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}}>CCl^2+3CH^3-C^6H^4-AzH^2=C^3H^7-C^6H^3{\scriptstyle\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}}+2HCl$$
$$+CH^3-C^6H^4-Az=C{\scriptstyle\begin{matrix}AzH-C^6H^4-CH^3\\AzH-C^6H^4-CH^3\end{matrix}}$$

On met la toluidine en solution dans l'éther absolu et l'on ajoute peu à peu le dichlorure dissous lui-même dans le même véhicule, il se forme un précipité abondant dont on sépare la triparatolyl guanidine comme ci-dessus

Après cristallisation dans l'alcool dilué la triparatolylguanidine se présente en fines aiguilles qui fondent à 125°5

Merz et Weith (Zeitschrift für Chemie 1868, 610) indiquent 123° pour le point de fusion de ce composé —

III Carbonate de propylpyrocatéchine.

Le carbonate de propylpyrocatéchine, formé dans les nombreuses réactions que nous avons exposées a été préparé directement au moyen de la propylpyrocatéchine et de l'oxychlorure de Carbone

$$C^3H^7-C^6H^3{<}^{ONa}_{ONa} + {}^{Cl}_{Cl}{>}CO = 2NaCl + C^3H^7-C^6H^3{<}^{O}_{O}{>}CO$$

On fait le dérivé sodé de la propylpyrocatéchine en ajoutant peu à peu ce diphénol à 4 gr 6 de sodium en suspension dans l'éther absolu. On opère sur 15 gr de diphénol. Quand tout le sodium est attaqué, on ajoute peu à peu 80 gr d'une solution benzénique d'oxychlorure de carbone à 20 pour cent.

La réaction est très vive, le liquide perd sa coloration; on laisse en contact pendant une dizaine d'heures et l'on décompose par l'eau glacée - La liqueur surnageante est décantée, lavée à la soude diluée puis à l'eau et séchée. Après évaporation on recueille 8 gr d'un liquide qui bout de 139 à 141° (12 mm)

C'est le carbonate de propylpyrocatéchine liquide incolore, à odeur faible et qui ne cristallise pas, même par refroidissement dans un mélange de glace et de sel

L'eau, l'alcool, les acides dilués et les alcalis le décomposent facilement avec formation de propylpyrocatéchine.

Le carbonate de pyrocatéchine traité par le perchlorure de phosphore ne régénère pas le dichlorométhylènedioxypropylbenzène par transformation du groupement $\begin{smallmatrix}-O\\-O\end{smallmatrix}>CO$ en groupement $\begin{smallmatrix}-O\\-O\end{smallmatrix}>CCl^2$ avec séparation d'oxychlorure de phosphore

Si l'on traite 9gr de carbonate par 11gr de PCl^5 (1 mol) en composé rendant à chaud mais se reprécipite à froid et par lavage au benzène on retrouve le carbonate phénolique inaltéré

L'action du Carbonate de pyrocatéchine sur les amines donne lieu à la formation de corps cristallisés qui sont de véritables uréthanes phénoliques.

Les amines primaires fournissent des dérivés de la forme générale

$$C^3H^7-C^6H^3\begin{smallmatrix}\diagup O-CO-AzH-R\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$$

et les amines secondaires des dérivés de la forme

$$C^3H^7-C^6H^3\begin{smallmatrix}\diagup O-CO-Az\begin{smallmatrix}\diagup R\\ \diagdown R'\end{smallmatrix}\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$$

Nous avons préparé les dérivés correspondant à l'aniline à la paraphénétidine et à la méthylaniline -

Aniline — L'aniline réagit immédiatement et à froid

$$C^3H^7-C^6H^3\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{smallmatrix}>CO + C^6H^5-AzH^2 = C^3H^7-C^6H^3\begin{smallmatrix}\diagup O-CO-AzH-C^6H^5\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$$

on verse peu à peu en agitant 3gr d'aniline dans 8gr de carbonate phénolique il se produit un léger échauffement, la masse s'épaissit et se prend bientôt à l'état solide, on essore après quelques heures de contact, et l'on fait

cristalliser dans la benzine. Les fines aiguilles blanches obtenues sont solubles dans la soude diluée et fondent à 142°

Paraphénétidine. — La paraphénétidine donne comme l'aniline un dérivé bien cristallisé qui prend naissance par simple contact à froid des deux composés

$$C^3H^7 - C^6H^3 \begin{matrix} - O \\ - O \end{matrix} > CO + C^2H^5O - C^6H^4 - AzH^2 = C^3H^7 - C^6H^3 \begin{matrix} - O - CO - AzH - C^6H^4 \\ - OH \qquad\qquad\qquad OC^2H^5 \end{matrix}$$

On ajoute goutte à goutte le carbonate dans son poids d'amine en agitant. Le mélange se prend rapidement en bouillie épaisse ou encore, et l'on fait cristalliser le corps solide obtenu dans la benzine. Les cristaux blancs obtenus fondent alors à 124°

Méthylaniline. — La formation d'un dérivé cristallisé se fait ici seulement après un contact de quelques jours. L'équation peut s'écrire

$$C^3H^7 - C^6H^3 \begin{matrix} - O \\ - O \end{matrix} > CO + AzH \begin{matrix} - C^6H^5 \\ - CH^3 \end{matrix} = C^3H^7 - C^6H^3 \begin{matrix} - O - CO Az \begin{matrix} - C^6H^5 \\ - CH^3 \end{matrix} \\ - OH \end{matrix}$$

Après séparation du produit solide on le fait cristalliser dans la benzine il se précipite assez difficilement des cristaux fins qui fondent à 114°.

IV Isopropylpyrocatéchine

L'isopropyl-pyrocatéchine $\frac{CH^3}{CH^3}>\underset{(1)}{CH}-C^6H^3\begin{matrix}-OH\ (3)\\ -OH\ (4)\end{matrix}$ nouveau diphénol ortho que nous avons obtenu ne diffère de la propyl-pyrocatéchine que par le groupement propylique qui est remplacé par le groupement isopropylique.

L'isopropylpyrocatéchine a été préparée par deux méthodes distinctes:

1° au moyen de l'isopropylvératrol
2° au moyen de l'isopropylméthylène pyrocatéchine.

1/ Isopropylvératrol: $\frac{CH^3}{CH^3}>\underset{(1)}{CH}-C^6H^3\begin{matrix}-OCH^3\ (3)\\ -OCH^3\ (4)\end{matrix}$

Ce corps s'obtient par réduction du dérivé méthoéthénylique correspondant; le pseudo méthyleugénol: $\underset{CH^2}{\overset{\|}{CH^3-C}}-C^6H^3\begin{matrix}-OCH^3\\ -OCH^3\end{matrix}$

~~ Pseudométhyleugénol. — On prépare ce composé en employant la méthode générale indiquée par MM. Béhal et Tiffeneau (Comptes rendus de l'acad. des sciences t. 132. p. 561) qui permet de transformer un groupement éther-sel $C\begin{matrix}=O\\ -OR\end{matrix}$ en groupement métho-éthénylique $-C\begin{matrix}=CH^2\\ -CH^3\end{matrix}$

On traite le vératrate d'éthyle par un excès d'iodure de méthylmagnésium. Le mécanisme de la réaction ne paraît pas absolument fixé, cependant les faits peuvent se traduire par les 3 équations suivantes:

$$\begin{matrix}CH^3O\\ CH^3O\end{matrix}>C^6H^3-C\begin{matrix}=O\\ -OC^2H^5\end{matrix}+Mg\begin{matrix}-CH^3\\ -I\end{matrix}=\begin{matrix}CH^3O\\ CH^3O\end{matrix}>C^6H^3-C\begin{matrix}-OMgI\\ -CH^3\\ -OC^2H^5\end{matrix}\quad (I)$$

$$\begin{matrix}CH^3O\\CH^3O\end{matrix}\rangle C^6H^3-C\begin{cases}OMgI\\CH^3\\OC^2H^5\end{cases}+Mg\begin{cases}CH^3\\I\end{cases}=\begin{matrix}CH^3O\\CH^3O\end{matrix}\rangle C^6H^3-\underset{CH^3}{\underset{|}{C}}\begin{cases}OMgI\\CH^3\end{cases}+C^2H^5OMgI \quad (II)$$

Enfin l'excès de réactif magnésien joue le rôle de déshydratant:

$$\begin{matrix}CH^3O\\CH^3O\end{matrix}\rangle C^6H^3-C\begin{cases}OMgI\\CH^3\\CH^3\end{cases}+CH^3MgI=\begin{matrix}CH^3O\\CH^3O\end{matrix}\rangle C^6H^3-C\begin{cases}=CH^2\\CH^3\end{cases}+MgI^2+MgO+CH^4 \quad (III)$$

On effectue la réaction de la façon suivante: On prépare l'iodure de méthylmagnésium avec 20gr de rognures de ce métal et 112gr d'iodure de méthyle en présence de 200cc d'éther anhydre quand le réactif magnésien est obtenu par la méthode ordinaire des réactions de M. Grignard on ajoute goutte à goutte sans laisser se réchauffer l'éther 42gr de vératrate d'éthyle dissous dans 100cc d'éther, on agite constamment pendant cette addition, la réaction s'effectue avec production d'une mousse abondante. quand tout l'éther a été ajouté on décompose le contenu du ballon par l'acide chlorhydrique dilué, on sépare la couche éthérée que l'on lave, sèche et évapore. Le résidu distillé dans le vide en perdant d'abord de l'eau, on le sèche de nouveau et l'on obtient 30 à 32gr de pseudométhyl-eugénol bouillant de 249° à 252°

Réduction du pseudométhyleugénol

La chaîne méthoéthénylique $\begin{matrix}CH^2\\CH^3\end{matrix}\!\!=\!C-$ fixe facilement deux atomes d'hydrogène en se transformant en chaîne isopropylique (M. Bhéman, comptes rendus de l'acad. des sciences t. 134 p. 846)

En appliquant cette méthode de réduction au sodium et à l'alcool absolu

bouillant j'ai obtenu l'isopropylvératrol identique à celui de M.M Béhal et Tiffeneau

$$\frac{CH^2}{CH^3} C - C^6H^3 \frac{OCH^3}{OCH^3} + H^2 = \frac{CH^3}{CH^3} > CH - C^6H^3 \frac{OCH^3}{OCH^3}$$

L'isopropylvératrol bout de 134 à 137 sous 20 m/m - et de 232 à 236 à la pression ordinaire

Isopropylpyrocatéchine. - L'enlèvement de deux groupes méthyle à l'isopropylvératrol fournit le diphénol correspondant; la réaction est parallèle à celle qui a lieu quand on traite le propylvératrol par de l'acide iodhydrique

$$\frac{CH^3}{CH^3} > CH - C^6H^3 \frac{OCH^3}{OCH^3} + \frac{IH}{IH} = 2CH^3I + \frac{CH^3}{CH^3} > CH - C^6H^3 \frac{OH}{OH}$$

Dans un ballon muni d'un réfrigérant disposé pour la distillation, on introduit 10gr d'isopropylvératrol et 32gr d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique bouillant à 127 (D=1,8) contenant environ 18gr de gaz HI (Th. 14gr)

Le mélange s'échauffe spontanément et en chauffant doucement l'iodure de méthyle passe à la distillation. Un thermomètre placé dans le col du ballon monte de 100° à 120° et l'on recueille 14gr d'iodure de méthyle (Th. 15gr5)

Le contenu du ballon fortement coloré par l'iode mis en liberté est repris à l'éther, lavé au bisulfite, à l'eau, et la solution éthérée est séchée puis évaporée; il reste un résidu qui pèse 6gr et qui bout de 167 à 169° sous 25 mm, c'est l'isopropylpyrocatéchine qui se solidifie par refroidissement et possède toutes les propriétés de celle qui a été obtenue de la façon suivante :

2/ Isopropylméthylènepyrocatéchine
ce composé qui est représenté par la formule $\frac{CH^3}{CH^3}>CH-C^6H^3{<}^{O}_{O}{>}CH^2$ s'obtient en réduisant le pseudosafrol $CH^2 = C(CH^3)-C^6H^3{<}^{O}_{O}{>}CH^2$ au moyen du sodium et de l'alcool absolu bouillant.

— Pseudosafrol — Quand on fait réagir l'iodure de methylmagnésium CH^3MgI sur un ether pipéronylique on obtient le pseudosafrol (MM. Béhal et Tiffeneau Bull. soc. chimique 3e série 25-275)

La suite des réactions est analogue à celle du vératrate

$$CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3-C{<}^{O}_{OC^2H^5}+CH^3MgI = CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3-C{<}^{OMgI}_{CH^3}{}_{OC^2H^5} \quad (1)$$

$$CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3-C{<}^{OMgI}_{CH^3}{}_{OC^2H^5}+CH^3MgI = CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3-C{<}^{OMgI}_{CH^3}{}_{CH^3} + C^2H^5OMgI \quad (2)$$

$$CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3-C{<}^{OMgI}_{CH^3}{}_{CH^3}+CH^3MgI = MgI^2 + CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3-C{=}^{CH^2}_{CH^3} + CH^4 + MgO$$

On verse comme dans le cas du vératrate 35gr de pipéronylate d'éthyle dans le dérivé magnésien encore chaud et préparé avec 114gr d'iodure de méthyle, 19gr de rognures de magnésium et 200cc d'éther.

On obtient finalement 24gr de pseudo safrol bouillant de 121° à 124° sous 16mm et fixant très abondamment le brome

— Isopropylméthylènepyrocatéchine — Ce corps a aussi été préparé par MM. Béhal et Tiffeneau (Bull. soc. chim.
dans la généralisation de la réduction des chaines méthoéthényliques d'éthers phénoliques, à côté de la réduction cherchée

$$\frac{CH^2}{CH^2} = C - C^6H^3 {<^O_O} > CH^2 + H^2 = {CH^3 \atop CH^3} > CH - C^6H^3 {<^O_O} > CH^3$$

il y a formation de méta isopropyl phénol

$$ {CH^3 \atop CH^3} > CH - C^6H^3 {<^O_O} > CH^2 + 2H^2 = CH^3OH + {CH^3 \atop CH^3} > CH - C^6H^4 OH$$

32gr de pseudosafrol dissous dans 500cc d'alcool absolu sont versés dans un ballon contenant 60gr de sodium; le ballon est muni d'un bon refrigérant et l'on introduit la liqueur alcoolique au moyen d'une ampoule à brome. Quand tout le sodium est dissous on isole le corps réduit par le procédé habituel et l'on en obtient 16gr qui bouillent de 114 à 116° sous 18m/m.

Le méta isopropylphénol se trouve dans la liqueur alcaline, il bout de 124° à 126° sous 23mm

— Dichlorométhylènedioxyisopropylbenzène

Ce dérivé prend naissance quand on traite une molécule d'isopropylmethylènepyrocatéchine par deux molécules de perchlorure de phosphore

$$ {CH^3 \atop CH^3} > CH - C^6H^3 {<^O_O} > CH^2 + 2PCl^5 = {CH^3 \atop CH^3} > CH - C^6H^3 {<^O_O} > CCl^2 + 2HCl + 2PCl^3.$$

On introduit dans un ballon 70gr de PCl^5 et 25gr d'isopropylmethylènepyrocatéchine la réaction s'effectue au bain d'huile à 140°-150° et fournit du trichlorure de phosphore facile à caractériser ainsi que le dérivé dichloré cherché qui bout de 131 à 134 sous 12mm on recueille 25gr de ce composé

Le dichlorométhylène isopropyl ~~dioxy~~ benzène est un liquide, incolore, fumant à l'air et qui bout de 132 à 133 sous 12mm.

Ce composé ne se conserve qu'en vase scellé ou dans un flacon hermétiquement clos.

L'eau réagit sur ce composé avec formation de Carbonate d'isopropylpyrocatéchine ou de diphénol ortho-

— Carbonate d'isopropylpyrocatéchine

Une molécule d'eau réagit sur le dichloro méthylènedioxyisopropylbenzène et la réaction peut s'écrire

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CH-C^6H^3\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!>CCl^2+H^2O=\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CH-C^6H^3\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!>CO+2HCl$$

On verse goutte à goutte 10 gr de dichlorométhylènedioxyisopropylbenzène sur 100 gr de glace en présence d'un excès de carbonate de chaux, un vif dégagement d'acide carbonique se produit; quand tout le composé chloré a été ajouté on continue l'agitation pendant une heure environ puis on épuise à l'éther en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique pour dissoudre l'excès de carbonate de chaux, si cela facilite la décantation. On recueille 8 gr de carbonate d'isopropylpyrocatéchine qui bout de 135 à 137° sous 13 mm et cristallise par refroidissement.

Ce produit cristallisé très soluble dans tous les dissolvants organiques est cependant obtenu en fines paillettes dans la ligroïne légère (30°-60°) ces paillettes fondent à 40°

— Isopropylpyrocatéchine – L'eau en excès et à chaud provoque la séparation du groupement = CCl² à l'état d'acide carbonique et d'acide chlorhydrique avec formation d'isopropylpyrocatéchine, et l'on peut

écrire

$$\frac{CH^3}{CH^3} > CH - C^6H^3 <^{O}_{O} > CCl^2 + 2H^2O = \frac{CH^3}{CH^3} > CH - C^6H^3 <^{OH}_{OH} + 2HCl + CO^2$$

Dans 100cc d'eau on ajoute 17 gr. de dichloro-méthylène dioxyisopropylbenzène; une vive réaction se déclare avec coloration de la partie huileuse en suspension dans l'eau. le mélange s'échauffe; on chauffe le tout à reflux au bain de sable dans un ballon muni d'un réfrigérant. Il est facile de vérifier le départ d'acide carbonique. Après 3 ou 4 heures d'ébullition on laisse refroidir et on épuise à l'éther. Il est bon de purifier le diphénol en épuisant l'éther par une lessive de soude diluée, on remet l'isopropyl pyrocatéchine en liberté en acidulant la liqueur alcaline. On en obtient ici 7 gr bouillant dans le vide de 167 à 169° sous 26 m/m, et de 270° à 272° à la pression ordinaire

L'isopropyl pyrocatéchine se prend en masse dure, et mamelonnée par refroidissement sa solubilité dans l'eau est faible, mais elle se dissout abondamment dans les dissolvants organiques. La ligroïne légère peut seule permettre de l'obtenir en paillettes brillantes fondant à 78°

La solution aqueuse de perchlorure de fer colore la propylpyrocatéchine en vert qui passe au rouge vineux par addition de carbonate de soude

L'azotate d'argent ammoniacal et la liqueur cupropotassique sont réduits par l'isopropylpyrocatéchine -

V.- Ethylpyrocatéchine

L'éthylpyrocatéchine que nous avons préparée possède la formule suivante

$$C^2H^5_{(1)}-C^6H^3\begin{matrix}<OH\ (3)\\<OH\ (4)\end{matrix}$$

Sa constitution se trouve établie par son mode de préparation.

Nous avons, en effet obtenu ce nouveau diphénol à partir du pipéronal

L'éthylpyrocatéchine constitue le dernier terme dans la série des diphenols ortho, que l'on puisse préparer par cette méthode qui permet de préparer tous les homologues supérieurs

Si l'on fait réagir un iodure de d'alkyle magnésium sur le Pipéronal, on obtient un alcool secondaire qui naît de la fonction aldéhyde

$$CH^2\begin{matrix}<O\\<O\end{matrix}>C^6H^3-CHO + R-CH^2MgI = CH^2\begin{matrix}<O\\<O\end{matrix}>C^6H^3-CH\begin{matrix}-OMgI\\-CH^2R\end{matrix}$$

Par déshydratation, cet alcool secondaire fournit le dérivé éthylénique correspondant

$$CH^2\begin{matrix}<O\\<O\end{matrix}>C^6H^3-CHOH-CH^2-R = CH^2\begin{matrix}<O\\<O\end{matrix}>C^6H^3-CH=CH-R + H^2O$$

Or si nous remplaçons R par H nous devrons employer l'iodure de Methyle qui donne avec le piperonal l'alcool $CH^2\begin{matrix}<O\\<O\end{matrix}>C^6H^3-CHOH.CH^3$ et le dérivé éthylénique $CH^2\begin{matrix}<O\\<O\end{matrix}>C^6H^3-CH=CH^2$ ou Vinylméthylènepyrocatéchine, ces deux composés ont été isolés par M. Klages (Berichte der Deutsch. chem. Gesell. 36 p. 3591)

Voici le procédé de préparation un peu différents qui nous a fourni la vinylméthylène

pyrocatéchine dans les meilleurs conditions.)
Le deshydratant le plus favorable est ici l'excès de réactif organomagnésien employé dans la réaction

On fait l'iodure de méthylmagnésium avec 90gr d'iodure de méthyle et 18gr de rognures de magnésium dans 200cc d'éther absolu. Quand l'attaque du magnésium est complètement achevée, on ajoute le pipéronal dissous dans l'éther absolu (45gr de pipéronal pour 300cc d'éther) en versant dans la solution éthérée du réactif magnésien, en cas chaude.

Quand tout le pipéronal a été ajouté, on agite vivement pendant 10 minutes en chauffant encore pendant ce temps à 40° - On verse ensuite la liqueur éthérée sur de l'acide chlorhydrique dilué puis on la lave à l'eau, on la sèche et on évapore l'éther - Le résidu mousse abondamment à la distillation dans le vide en perdant de l'eau et le thermomètre de l'appareil monte de 100° à 120° sous 15mm

Le produit ainsi distillé est repris à l'éther séché avec soin et redistillé. On recueille alors 30gr de liquide 112°-114° sous 10mm qui fixe abondamment le brome et identique à celui obtenu par M. Klages.

Or comme nous voulons provoquer le départ du groupement méthylénique au moyen du perchlorure de phosphore nous devons saturer la chaîne latérale

$-CH=CH^2$ et la transformer en chaîne éthylique $-CH^2-CH^3$.

~ Ethylméthylènepyrocatéchine ou Méthylèneéthyldioxybenzène : $C^2H^5-C^6H^3 \lessgtr {}^O_O > CH^2$

La réduction s'effectue par la méthode suivante identique à celle qui nous a déjà servi.

Quand on traite la vinylméthylènepyrocatéchine par le sodium et l'alcool absolu bouillant on obtient bien la réduction

$CH^2=CH-C^6H^3 \lessgtr {}^O_O > CH^2 + H^2 = CH^3-CH^2-C^6H^3 \lessgtr {}^O_O > CH^2$

mais il se produit en même temps du métaéthylphénol

$CH^2=CH-C^6H^3 \lessgtr {}^O_O > CH^2 + 3H^2 = CH^3-CH^2-C^6H^4-OH + CH^3OH$

La réduction du composé vinylique est plus difficile à réaliser que celle du composé propénylique. La quantité de sodium qui a été employée est $9Na^2$

On dissout 50gr de vinylméthylènepyrocatéchine dans 600cc d'alcool absolu et l'on fait couler cette solution sur 150gr de sodium. Quand tout le sodium est dissout on achève la réaction comme celles que nous avons rencontrées jusqu'ici et l'on recueille 28gr d'Ethylméthylènepyrocatéchine bouillant à 103°-104° sous 12mm et fixant peu le brome. Ce corps bout comme celui de M. Klages à 213°-215° à la pression ordinaire quoique l'auteur indique comme point d'ébullition dans le vide 92°-93° sous 17mm

La liqueur alcaline abandonne 6gr de métaéthylphénol identique à celui

qui ont obtenu M.M. Béhal et Choay (Bull. soc. chim. 3e série, 11, 212)

~ Dichlorométhylènedioxyéthylbenzine

Le Perchlorure de phosphore réagit sur l'éthylméthylènepyrocatéchine en donnant:

$C^2H^5 - C^6H^3 \equiv {}^{O}_{O} > CH^2 + 2PCl^5 = 2HCl + C^2H^5 - C^6H^3 \equiv {}^{O}_{O} > CCl^2 + 2PCl^3$

On verse 30 gr d'éthylméthylènepyrocatéchine sur 90 gr de perchlorure de phosphore et l'on provoque la réaction en chauffant vers 150°. On sépare le trichlorure de phosphore comme dans les réactions précédentes et l'on obtient 28 gr de dichlorométhylènedioxyéthylbenzine bouillant de 133° à 135 sous 20 mm.

Ce dérivé dichloré possède les mêmes caractères de stabilité que ses homologues propyliques

L'eau donne en réagissant sur lui soit le carbonate soit le diphénol correspondant.

~ Carbonate d'Ethylpyrocatéchine

L'eau glacée mélangée de carbonate de chaux décompose le dichlorométhylènedioxyéthylbenzène en lui enlevant son chlore:

$C^2H^5 - C^6H^3 \equiv {}^{O}_{O} > CCl^2 + H^2O = HCl + C^2H^5 - C^6H^3 \equiv {}^{O}_{O} > CO$

Le mode opératoire est toujours identique et permet de préparer 10 gr de carbonate phénolique à partir de 15 gr de composé chloré.

Le carbonate d'Ethylpyrocatéchine bout à 135°-137° sous 12 mm, c'est un liquide incolore et possédant une odeur faible.

– Ethylpyrocatéchine : $C^2H^5-C^6H^3<^{OH}_{OH}$

Ce diphénol prend naissance par ébullition du dichlorométhylène dioxyéthyl benzène avec de l'eau

$C^2H^5-C^6H^3<^{O}_{O}>CCl^2+2H^2O = C^2H^5-C^6H^3<^{OH}_{OH} + 2HCl + CO^2$

20 gr de dérivé dichloré chauffés ainsi avec 50 gr d'eau à reflux pendant 3 ou 4 heures donnent un dégagement d'acide carbonique facile à caractériser et il se forme 11 gr de diphénol qui se prend en masse par refroidissement.

L'Ethylpyrocatéchine est un corps solide blanc qui se présente en masses compactes et dures quand il s'est solidifié spontanément après distillation dans le vide, ces masses fondent entre les doigts (vers 35°). Ce diphénol est très soluble dans l'eau, il se dissout en effet dans moins de son poids d'eau.

L'éthylpyrocatéchine bout à 157-160° sous 19 mm et à 264-266° à la pression ordinaire

Sa solubilité dans tous les dissolvants organiques ne permet pas de le faire cristalliser; cependant, la ligroïne légère (30-60°) nous a permis d'obtenir quelques aiguilles fines fondant à 40°.

L'~~Ethyl~~pyrocatéchine possède les réactions colorées des diphénols ortho et effectue les mêmes réactions de réduction.

Conclusions —

Il résulte de ce qui précède que l'on peut préparer tous les isomères de la pyrocatéchine par deux méthodes principales :

1/ La première consiste à opérer la déméthylation des éthers correspondants au moyen des hydracides en adoptant le mode opératoire particulier à chacun de ces hydracides.

Cette méthode sera avantageuse toutes les fois que l'on trouvera l'éther méthylique homologue du Gaïacol ou du Vératrol à l'état naturel ou encore qu'un de ses dérivés naturels, comme l'eugénol, permettra de l'obtenir facilement.

2/ La deuxième méthode consiste à détruire l'éther méthylénique correspondant au moyen du perchlorure de phosphore puis de l'eau

L'action du perchlorure se porte toujours sur la fonction éther méthylénique et nous avons vu combien était grande la mobilité du groupement $=CH^2$.

Quand la substitution du chlore à l'hydrogène est effectuée, le nouveau groupement $\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>CCl^2$ réagit avec une grande facilité :

avec les corps qui peuvent perdre un atome d'oxygène et fixer le chlore, tels sont : l'eau, l'alcool, l'acide acétique, les acides organiques en général et leurs anhydrides. Dans ce cas il se forme

le carbonate diphénolique $= \frac{O}{O} > CO$

Avec le phénol ordinaire le chlorure de phényle ne s'éliminant pas il se forme un éther orthocarbonique phénolique —

Avec les amines, les guanidines substituées symétriques prennent naissance. Ces corps ont été proposés comme médicaments.

Le groupement $= \frac{O}{O} > CO$, carbonate de phénol n'est pas moins actif; les amines donnent, en effet, avec ce composé des uréthanes phénoliques, homologues de celles que l'on peut obtenir avec le carbonate de pyrocatéchine. L'hydrazine, la phénylhydrazine, la semicarbazide réagissent sur ce composé en donnant des corps qui possèdent encore un groupement AzH^2 et peuvent alors se combiner à une deuxième molécule de carbonate, ou à une molécule d'aldéhyde ou de cétone.

Enfin par saponification complète on obtient le diphénol.—

Quant à l'éther méthylénique quel qu'il soit on peut le préparer à partir du pipéronal qui possède la fonction toute formée et dont le groupement aldéhydique permet de créer la série de chaînes latérales saturées correspondantes aux carbures.

L'Ethyl-pyrocatéchine est le premier termes des diphénols (3,4) que l'on peut préparer par cette méthode.